

Interplay of Diffusivity and Reactivity in Organic Aerosol Aging

Doctoral Thesis**Author(s):**

Steimer, Sarah S.

Publication date:

2014

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010381267>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

DISS. ETH NO. 22365

Interplay of Diffusivity and Reactivity in Organic Aerosol Aging

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by
SARAH S. STEIMER
M.Sc., Uppsala Universitet

born on 14.09.1983
citizen of Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Thomas Peter, examiner
Prof. Dr. Markus Ammann, co-examiner
Prof. Dr. Daniel Knopf, co-examiner
Dr. Ulrich Krieger, co-examiner

2014

ABSTRACT

Atmospheric aerosol particles influence climate, affect human health, and transport condensed materials over long distances. During their lifetime in the atmosphere, those particles undergo transformation through chemical reactions. This aging process in turn affects their properties, such as hygroscopicity and absorptivity. It has been shown that particles which contain organic matter can adopt an amorphous solid state in the atmosphere. This will slow down the mass transport within the condensed phase, which could decrease reactivity by limiting reactant supply. This thesis deals with the question of how exactly changes in physical state and thereby diffusivity influence chemical reactions in atmospheric particles.

To investigate the influence of physical state on reactivity of organic matter in particles, we studied the kinetics of the shikimic acid ozonolysis in depth, using three different experimental techniques: electrodynamic balance (EDB) measurements, scanning transmission X-ray microscopy (STXM) combined with near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy, and measurements with a coated wall flow tube operated under atmospheric pressure. EDB measurements of single, levitated shikimic acid particles were used to investigate the physical state of shikimic acid and obtain parametrizations for density, concentration and water diffusion coefficients as a function of relative humidity. We found that shikimic acid particles do not crystallize at low humidity, but become amorphous solids instead and that water diffusivity decreases from $1.9 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ in the dilute aqueous solution to about $1 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ in a dry shikimic acid particle.

ABSTRACT

With this knowledge, we then investigated the influence of physical state on the shikimic acid ozonolysis.

We used STXM-NEXAFS to follow the shikimic acid degradation. This was the first time that these techniques were successfully applied to measure the reaction of an atmospherically relevant material in situ. Decreasing humidity clearly correlated with decreasing reactivity. We saw a dependence of the reaction rate on particle size at low humidity, but did not observe a gradient in shikimic acid within the particle at any measured humidity. From this we concluded that the system can best be described by the analytical expression for reacto-diffusion limited uptake at all humidities below the highest humidity considered (83 %). The second order rate constant of the ozonolysis was determined for the first time; its value is $(3 \pm 1.8) \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

To extend the range of accessible kinetic regimes, we also studied the same reaction by monitoring the ozone consumption in a flow tube under varying environmental conditions. Both the general trend in correlation of humidity and reactivity, and the obtained second order rate constant of $(1.5 \pm_{0.5}^{1.5}) \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ are in good agreement with the results from the X-ray microscopy experiments. Using the resistor model, we found that like in the microspectroscopy study, the uptake at all humidities apart from the highest (here 92 %) is best described as reacto-diffusion limited. However, the resistor model approach showed clear deficiencies in describing the uptake on long timescales and at low humidities. Fitting the experimental data with a kinetic flux model indicated that limitation in mass transport of shikimic acid might be responsible for some of these discrepancies. While the general trend of reactivity with relative humidity was captured well, none of the fits managed to correctly reproduce all features of the measured uptake. Further improvements of the implementation of processes in the model and of the fitting procedure itself are clearly needed.

With this work, we showed that a multi-technique approach is a clear benefit when dealing with complicated questions such as the dependence of reactivity on diffusivity in the condensed phase. In particular sophisticated models, such as the kinetic flux model we used to evaluate the flow tube data, benefit from the different constraints provided by the different experiments to reduce arbitrariness of the results.

ZUSAMMENFASSUNG

Atmosphärische Aerosole spielen eine wichtige Rolle für das Klima und unsere Gesundheit und sind daher ein aktuelles Forschungsgebiet. Auf Grund ihrer langen Lebensdauer in der Atmosphäre können sie über große Distanzen transportiert werden und damit außerdem auch zur Verbreitung von biologischen Stoffen wie z.B. Sporen und Pollen beitragen. Während der Lebenszeit eines Aerosols in der Atmosphäre können sich seine chemischen Bestandteile in Folge von Reaktionen ändern. Dieser Alterungsprozess kann dann auch die Eigenschaften der einzelnen Aerosolpartikel, wie zum Beispiel Hygroskopizität und Absorptivität, verändern. Für Aerosolteilchen, die viele organische Verbindungen enthalten, wurde meist die Annahme gemacht, dass sie flüssig sind. Es hat sich jedoch gezeigt, dass sie unter entsprechenden Umweltbedingungen auch einen festen, amorphen Zustand annehmen können. In diesem Fall ist die Diffusion im Inneren des Teilchens verlangsamt, wodurch es prinzipiell zu Konzentrationsgradienten kommen kann. Dies wiederum führt zu einer Reduktion der Reaktionsrate. Diese Arbeit beschäftigt sich nun mit der Frage, wie genau der Aggregatzustand von Aerosolteilchen die Reaktionskinetik der darin enthaltenen Verbindungen beeinflusst.

Um den Einfluss des Aggregatzustands auf die Reaktionskinetik von Teilchen mit organischen Bestandteilen zu verstehen, untersuchten wir ein Modellsystem mittels drei verschiedener experimenteller Methoden. Als Modellsystem wählten wir hierbei die Ozonolyse von Shikimisäure bei unterschiedlichen Feuchten. Um die Mikrophysik der Shikimisäure-Wasser Teilchen zu verstehen, nutzten wir eine

ZUSAMMENFASSUNG

elektrodynamische Falle. Diese misst die Änderung der Partikelgröße und -masse durch Wasseraufnahme und -abgabe bei variierender Feuchte. So erhielten wir Informationen über den Einfluss der Feuchte auf den Aggregatzustand, die Konzentration, die Dichte der Lösung und die Diffusion von Wasser. Es zeigte sich, dass Shikimisäureteilchen nach Trocknung aus der Lösung einen amorphen, festen Zustand annehmen. Die Diffusionskonstante sinkt dabei von $1.9 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ in der verdünnten wässrigen Lösung auf etwa $1 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Mit diesem Wissen konnten wir dann den Einfluss der verlangsamten Diffusion auf die Reaktionskinetik der Ozonolyse von Shikimisäure untersuchen.

Durch eine Kombination aus Röntgenmikroskopie und -spektroskopie waren wir desweiteren in der Lage, den Abbau der Shikimisäure in einzelnen Teilchen direkt mitzuverfolgen. Dies war das erste Mal, dass diese Technik erfolgreich zur Untersuchung einer laufenden Reaktion unter umweltrelevanten Bedingungen eingesetzt wurde. Wir beobachteten dabei, dass die Abbaurate bei niedriger Feuchte klar abnahm. Zusätzlich ergab sich eine Abhängigkeit der Reaktionsrate von der Größe des Teilchens. Ein Gradient in der Shikimisäurekonzentration wurde jedoch nicht beobachtet. Dies führte uns zu der Schlussfolgerung, dass sich der Abbau bei den meisten Feuchten am besten durch den analytischen Ausdruck für klassische reaktio-diffusive Limitierung beschreiben lässt. Die in diesem Experiment zum ersten Mal bestimmte Ratenkonstante zweiter Ordnung ist $(3 \pm 1.8) \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Sie wurde bei der höchsten gemessenen Feuchte, 83 %, bestimmt, wo von reaktionslimitierter Aufnahme ausgegangen wird.

Um Zugang zu Bereichen zu erlangen, in welchen andere Prozesse limitierend für die Reaktionsrate sind, maßen wir zusätzlich auch die Ozonaufnahme in einem mit Shikimisäure beschichteten Durchflussreaktor. Sowohl der generelle Trend in der Abhängigkeit der Ozonaufnahme von der Feuchte, als auch die gemessene Reaktionsrate zweiter Ordnung $((1.5 \pm_{0.5}^{1.5}) \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$ stimmen gut mit den Ergebnissen aus der Röntgenmikroskopie überein. Unter Verwendung des Widerstandsmodells ist auch hier der analytische Ausdruck für reaktio-diffusive Limitierung der Ozonaufnahme am besten zur Beschreibung der Ergebnisse geeignet. Bei längeren Reaktionszeiten sowie tiefen Feuchten erweist sich diese Methode der Auswertung jedoch als ungenügend. Daher verwendeten wir zusätzlich ein kinetisches Flussmodell um unsere Daten zu fitten, da dieses im Gegensatz zum Widerstandsmodell nicht auf der Annahme eines quasi-stationären Zustands beruht. Die Ergebnisse der Modellierung zeigen, dass einige der Eigenschaften der Ozonaufnahme, welche mit dem Widerstandsmodell nicht wiedergegeben werden

konnten, auf langsamer Diffusion von Shikimisäure beruhen könnten. Allerdings konnten auch mithilfe des komplexen Flussmodells nicht alle Details des Verlaufs der Ozonaufnahme korrekt wiedergegeben werden. Hier zeigt sich deutlich, dass die Implementierung der verschiedenen Prozesse im Flussmodell sowie die Methode der Fitoptimierung noch weiter verbessert werden müssen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten wir zeigen, dass komplizierte Fragestellungen wie der Zusammenhang von Aggregatzustand und Reaktivität von Aerosolteilchen am besten mit verschiedenen Methoden untersucht werden, um so möglichst viele unterschiedliche Informationen über das untersuchte System zu erhalten. Dies gilt im Besonderen bei der Verwendung komplexer Modelle zur Interpretation, da diese ohne experimentelle Einschränkungen zu stark unterbestimmt sind, um brauchbare Ergebnisse zu liefern.